

明 細 書

ハニカム構造体及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、ハニカム構造体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質(以下、「PM」ということがある)を捕集するフィルタ(以下、「DPF」ということがある)等として好適に用いられる、低圧力損失及び高強度のいずれをも満足するハニカム構造体及びその効率的な製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 最近、自動車用エンジン(特に、ディーゼルエンジン)から排出される粒子状物質やNO_xの環境への影響が大きな問題となっており、このような有害物質を除去するためのフィルタ、触媒担体等の手段として、多孔質のセル壁から複数のセルが形成されたハニカム構造体が注目されている。
- [0003] 例えば、ディーゼルエンジンから排出されるPMを捕集するDPF用のハニカム構造体が開発されている。DPF用のハニカム構造体は、一般に、多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成された構造を有し、各セルは、隣接するセルが互い違いに、その片側端部で目封止されている。そして、一の端面に開口するセルに排ガスを流入させて、ハニカム構造体内のセル壁を通過させることにより、排ガス中のPMを捕集、除去することができるようになっている。
- [0004] このようなハニカム構造体は、例えば、自動車の車体に搭載する際に、通常、金属によってキャニングされ、この状態で使用される。従って、ハニカム構造体のアイソスタティック強度が低い場合には、キャニングの際、又はキャニングされた状態で使用される際に破損する場合がある。一方、例えば、ハニカム構造体をDPFや触媒担体等として用いる場合、排ガスの圧力損失が問題となる。即ち、排ガスがハニカム構造体を通ることにより圧力損失が生じディーゼルエンジンやガソリンエンジン等の内燃機関の出力低下や燃費の悪化を招く場合がある。これに対して、ハニカム構造体の気孔率や開口率を増大させることが有効であるが、ハニカム構造体の気孔率や開口率

を増大させることで、一般的にハニカム構造体のアイソスタティック強度などの強度低下を招き、破損しやすくなる。従って、圧力損失等を小さくするために気孔率や開口率を増大させても、アイソスタティック強度が高く、破損しにくいハニカム構造体が求められている。

- [0005] このようなハニカム構造体としては、例えば、コーディエライトを主成分とし、熱膨張率が 3×10^{-6} 以下、気孔率が55～80%、平均細孔径が25～40 μm であるハニカム構造体が開示されている(特許文献1参照)。また、気孔率が55～80%、平均細孔径が30～50 μm 、全体の細孔容積をX、直径100 μm 以上の細孔容積をYとした場合、 $Y/X \leq 0.05$ であるハニカム構造体及びその製造方法が開示されている(特許文献2参照)。しかし、低圧力損失及び高強度のいずれをも満足するハニカム構造体は未だ得られていないのが現状である。

特許文献1: 特開平9-77573号公報

特許文献2: 特開2000-357114号公報

- [0006] 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質(PM)を捕集するフィルタ(DPF)等として好適に用いられる、低圧力損失及び高強度のいずれをも満足するハニカム構造体及びその効率的な製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

- [0007] 上記目的を達成するため、本発明によって以下のハニカム構造体及びその効率的な製造方法が提供される。

- [0008] [1]コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3)30～45質量%、マグネシア(MgO)11～17質量%及びシリカ(SiO_2)42～57質量%の化学組成からなるとともに、下記(1)～(5)の物性を有するハニカム構造体。

(1)気孔率:55～75%

(2)開口率:0.55以上、0.65未満

(3) 平均細孔径: $20 \sim 30 \mu\text{m}$

(4) A軸圧縮強度: 2. 0MPa以上

(5) A軸圧縮強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

[0009] [2] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%の化学組成からなるとともに、下記(1)、(3)、(6)及び(7)の物性を有するハニカム構造体。

(1) 気孔率: 55～75%

(3) 平均細孔径: $20 \sim 30 \mu\text{m}$

(6) 曲げ強度: 2. 0MPa以上

(7) 前記曲げ強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

[0010] [3] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%の化学組成からなるとともに、下記(1)、(3)、(8)及び(9)の物性を有するハニカム構造体。

(1) 気孔率: 55～75%

(3) 平均細孔径: $20 \sim 30 \mu\text{m}$

(8) 熱膨張率: $1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、

(9) 熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下

[0011] [4] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%の化学組成からなるとともに、下記(1)、(3)及び(10)の物性を有するハニカ

ム構造体。

(1) 気孔率: 55~75%

(3) 平均細孔径: 20~30 μm

(10) 比表面積: 0.3~1.0 m^2/g

[0012] [5] 前記(1)~(5)の物性に加えて、下記(6)及び(7)の物性を有する前記[1]に記載のハニカム構造体。

(6) 曲げ強度: 2.0 MPa以上

(7) 前記曲げ強度/ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

[0013] [6] 前記(1)~(5)の物性に加えて、下記(8)及び(9)の物性を有する前記[1]に記載のハニカム構造体。

(8) 熱膨張率: $1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、

(9) 熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下

[0014] [7] 前記(1)~(5)の物性に加えて、下記(10)の物性を有する前記[1]に記載のハニカム構造体。

(10) 比表面積: 0.3~1.0 m^2/g

[0015] [8] 前記(1)~(5)の物性に加えて、下記(6)~(10)の物性を有する前記[1]に記載のハニカム構造体。

(6) 曲げ強度: 2.0 MPa以上

(7) 前記曲げ強度/ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

(8) 熱膨張率: $1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、

(9) 熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下

(10) 比表面積: 0.3~1.0 m^2/g

[0016] [9] 前記セル壁が、ハニカム構造体の表面部と中心部とにおいて、ほぼ同様の(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有するものである前記[1]~[8]のいずれかに記載のハニカム構造体。

[0017] [10] コーディエライト形成材料、造孔材及び分散媒を含む成形原料を混練して成形し、ハニカム形状のセル壁によって二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム成形体を得る成形工程と、前記ハニカム成

形体を焼成して、コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のハニカム構造体を得る焼成工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、得られる前記ハニカム構造体を構成する前記セル壁の主成分である前記コーディエライトの化学組成が、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%となるように、前記コーディエライト形成材料として、下記の(I)アルミナ(Al_2O_3)源、(II)マグネシア(MgO)源及び(III)シリカ(SiO_2)源を下記割合で含むものを用いるハニカム構造体の製造方法。

(I)アルミナ(Al_2O_3)源:粒子径が10～20 μm のものを50%以上有する粒状アルミナ(Al_2O_3) (前記コーディエライト形成材料の全質量に対して18質量%以上)

(II)マグネシア(MgO)源:平均粒子径が10 μm 以下のタルク、水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種(前記コーディエライト形成材料の全質量に対して20質量%以上)

(III)シリカ(SiO_2)源:熔融シリカ又はシリカゲル(前記コーディエライト形成材料の全質量に対して10質量%以上)

[0018] [11]前記(I)アルミナ(Al_2O_3)源及び前記(III)シリカ(SiO_2)源の一部として、平均粒子径が10 μm 以下のカオリン又は焼きカオリンを前記コーディエライト形成材料全質量に対して9質量%以上用いる前記[10]に記載のハニカム構造体の製造方法。

[0019] [12]得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)～(5)の物性を有する前記[10]又は[11]に記載のハニカム構造体の製造方法。

(1)気孔率:55～75%

(2)開口率:0.55以上、0.65未満

(3)平均細孔径:20～30 μm

(4)A軸圧縮強度:2.0MPa以上

(5)A軸圧縮強度/ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

[0020] [13]得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)、(3)、(6)及び(7)の物性を有する前記[10]又は[11]に記載のハニカム構造体の製造方法。

(1)気孔率:55～75%

(3)平均細孔径:20～30 μm

(6) 曲げ強度: 2. 0MPa以上

(7) 前記曲げ強度／ヤング率比: $1. 2 \times 10^{-3}$ 以上

[0021] [14] 得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)、(3)、(8)及び(9)の物性を有する前記[10]又は[11]に記載のハニカム構造体の製造方法。

(1) 気孔率: 55～75%

(3) 平均細孔径: 20～30 μm

(8) 熱膨張率: $1. 5 \times 10^{-6}$ /K以下、

(9) 熱膨張率の差の絶対値: $0. 2 \times 10^{-6}$ /K以下

[0022] [15] 得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)、(3)及び(10)の物性を有する前記[10]又は[11]に記載のハニカム構造体の製造方法。

(1) 気孔率: 55～75%

(3) 平均細孔径: 20～30 μm

(10) 比表面積: 0. 3～1. 0 m^2/g

[0023] [16] 得られる前記ハニカム構造体の前記セル壁が、前記ハニカム構造体の表面部と中心部とにおいて、ほぼ同様の(1) 気孔率及び(3) 平均細孔径を有する前記[10]～[15]のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。

[0024] 本発明によって、ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質(PM)を捕集するフィルタ(DPF)等として好適に用いられる、低圧力損失及び高強度のいずれをも満足するハニカム構造体及びその効率的な製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0025] [図1] 本発明のハニカム構造体の一の実施の形態を模式的に示す説明図である。

[図2] 本発明の実施例1で得られたハニカム構造体の表面部におけるセル壁の微構造を示す写真である。

[図3] 本発明の実施例1で得られたハニカム構造体の中心部におけるセル壁の微構造を示す写真である。

符号の説明

[0026] 1…ハニカム構造体、2…セル壁、3、3a、3b…セル、4、5…端面。

発明を実施するための最良の形態

[0027] 以下、本発明を実施するための最良の形態を図面を参照しながら具体的に説明する。

[0028] 本発明(第1～第4の発明)におけるハニカム構造体1は、コーディエライトを主成分とし、図1に示すように、コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁2によって、二つの端面4、5間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセル3が形成されたハニカム構造体1である。本発明(第1～第4の発明)におけるハニカム構造体1をDPF等のフィルタに用いる場合には、図1に示すように、所定のセル3a及びセル3bの何れかの端部、即ち端面4及び端面5のいずれかにおいて目封止されている形態とするが、この場合には、端面4及び端面5が市松模様状を呈するように、隣接するセル3a及びセル3bが互い違いに、その片側端部で目封止されていることが好ましい。なお、本発明のハニカム構造体を触媒担体に用いる場合等のように、目封止を必要としない場合もある。

[0029] 本発明(第1の発明)におけるハニカム構造体1は、セル壁2の主成分であるコーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%の化学組成からなるとともに、下記(1)～(5)の物性を有するものである。

- (1) 気孔率: 55～75%
- (2) 開口率: 0.60以上、0.65未満
- (3) 平均細孔径: 20～30 μm
- (4) A軸圧縮強度: 2.0MPa以上
- (5) A軸圧縮強度/ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

[0030] 本発明において、「A軸方向」とは、JASO M505-87(自動車排気ガス浄化触媒用セラミックモノリス担体の試験方法)にも規定されているように、ハニカム構造体の流路に対し平行な方向を意味する。また、「B軸方向」とは、A軸方向及びセル壁面に対し垂直な方向を意味する。

[0031] 本発明において、「気孔率」とは、水銀圧入法により全細孔容積を求めることにより算出される値を意味する。なお、コーディエライトの真密度は2.52g/cm³とした。

[0032] 本発明において、「開口率」とは、ハニカム構造体の開口率、流路方向(A軸方向)

に対して垂直断面の面積のうち、複数のセル穴の開口面積の占める割合を意味する。

- [0033] 本発明において、「平均細孔径」とは、水銀圧入法により全細孔容積を求めることにより算出される、体積基準におけるメディアン細孔直径の値を意味する。
- [0034] 本発明において、「A軸圧縮強度」とは、A軸方向の長さが25.4mm、これと直角方向の直径が25.4mmの円柱形の試験片をハニカム構造体から削り貫き、オートグラフによりA軸方向の圧縮強度を測定した値を意味する。なお、ロードセルは25kN、加重速度は0.5mm/minとした。
- [0035] 本発明において、「曲げ強度」とは、ハニカム構造体から切出した板状試料についてハニカム構造体のA軸方向に引張りとなるように測定した値を意味する。
- [0036] 本発明において、「熱膨張率」とは、A軸方向及びB軸方向のいずれの方向の熱膨張率をも意味する。
- [0037] 本発明において、「熱膨張率の差の絶対値」とは、A軸方向の熱膨張率とB軸方向の熱膨張率との差の絶対値を意味する。
- [0038] 本発明において、「比表面積」とは、対象物がハニカム構造体の場合は、ハニカム構造体単位重量当りの表面積を意味し、対象物が原料の場合は、原料粉単位重量当りの表面積を意味する。
- [0039] 本発明(第1の発明)におけるセル壁2の主成分であるコーディエライトは、アルミナ(Al_2O_3)を30～45質量%、好ましくは、34～36質量%、化学組成として含むものである。30質量%未満であると、焼成後、残留するシリカ相が多くなり、45質量%を超えると、焼成後、残留するムライト相が多くなり、いずれも熱膨張の不連続、増大等の原因となり好ましくない。
- [0040] 本発明(第1の発明)におけるセル壁2の主成分であるコーディエライトは、マグネシア(MgO)を11～17質量%、好ましくは、13～15質量%、化学組成として含むものである。11質量%未満であると、焼成後、残留するシリカ相及びムライト相が多くなり、17質量%を超えると、焼成後、残留するスピネル相が多くなり、いずれも熱膨張の不連続、増大等の原因となり好ましくない。
- [0041] 本発明(第1の発明)におけるセル壁2の主成分であるコーディエライトは、シリカ(S

iO_2)を42～57質量%、好ましくは、50～52質量%、化学組成として含むものである。42質量%未満であると、焼成後、残留するスピネル相が多くなり、57質量%を超えると、焼成後、残留するシリカ相が多くなり、いずれも熱膨張の不連続、増大等の原因となり好ましくない。

[0042] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、(1)気孔率が、50～75%、好ましくは、55～70%の物性(微構造)を有するものである。50%未満であると、排ガス処理時に、圧力損失が増大し、75%を超えると、強度が低下する。

[0043] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、(2)開口率が、0.55以上、0.65未満、好ましくは、0.60以上、0.65未満の物性(微構造)を有するものである。0.55未満であると、排ガス処理時に、圧力損失が増大し、0.65以上であると、強度が低下する。

[0044] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、(3)平均細孔径が、10～40 μm 、好ましくは、20～30 μm の物性(微構造)を有するものである。10 μm 未満であると、排ガス処理時に、圧力損失が増大し、40 μm を超えると、強度が低下する。

[0045] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、(4)A軸圧縮強度が、2.0MPa以上、好ましくは、2.5MPa以上の物性を有するものである。2.0MPa未満であると、強度が不十分となる。

[0046] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、(5)A軸圧縮強度／ヤング率比が、 1.2×10^{-3} 以上、好ましくは、 1.4×10^{-3} 以上の物性を有するものである。 1.2×10^{-3} 未満であると、熱衝撃性が低下する。

[0047] 本発明(第2の発明)のハニカム構造体は、第1の発明のハニカム構造体の場合と同様の、セル壁2を構成するコーディエライトの化学組成、並びに物性としての(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有している。

[0048] 本発明(第2の発明)のハニカム構造体は、(6)曲げ強度が、2.0MPa以上、好ましくは、2.5MPa以上の物性を有するものである。2.0MPa未満であると、強度が不十分となる。

[0049] 本発明(第2の発明)のハニカム構造体は、(7)前記曲げ強度／ヤング率比が、 1.2×10^{-3} 以上、好ましくは、 1.4×10^{-3} 以上の物性を有するものである。 1.2×10^{-3}

未満であると、耐熱衝撃性が低下する。

- [0050] 本発明(第3の発明)のハニカム構造体は、第1の発明のハニカム構造体の場合と同様の、セル壁2を構成するコーディエライトの化学組成、並びに物性としての(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有している。
- [0051] 本発明(第3の発明)のハニカム構造体は、(8)熱膨張率が、 $1.5 \times 10^{-6}/K$ 以下、好ましくは、 $1.1 \times 10^{-6}/K$ 以下の物性を有するものである。 $1.5 \times 10^{-6}/K$ を超えると、耐熱衝撃性が低下する。
- [0052] 本発明(第3の発明)のハニカム構造体は、(9)熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/K$ 以下好ましくは、 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 以下の物性を有するものである。 $0.2 \times 10^{-6}/K$ を超えると、耐熱衝撃性が低下する。
- [0053] 本発明(第4の発明)のハニカム構造体は、第1の発明のハニカム構造体の場合と同様の、セル壁2を構成するコーディエライトの化学組成、並びに物性としての(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有している。
- [0054] 本発明(第4の発明)のハニカム構造体は、(10)比表面積が、 $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは、 $0.3 \sim 0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ の物性を有するものである。 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、50%以上の気孔率、 $40 \mu\text{m}$ 以下の平均細孔径を実現することが困難であり、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、高圧損の材料となりフィルター特性として好ましくない。
- [0055] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、上述の(1)～(5)の物性に加えて、本発明(第2の発明)が有する上述の(6)及び(7)の物性を有するものであることが好ましい。
- [0056] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、上述の(1)～(5)の物性に加えて、本発明(第3の発明)が有する上述の(8)及び(9)の物性を有するものであることが好ましい。
- [0057] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、上述の(1)～(5)の物性に加えて、本発明(第4の発明)が有する上述の(10)の物性を有するものであることが好ましい。
- [0058] 本発明(第1の発明)のハニカム構造体は、上述の(1)～(5)の物性に加えて、本発明(第2～第4の発明)が有する上述の(6)～(10)の物性を有するものであることがさらに好ましい。

[0059] 本発明(第1～第4の発明)のハニカム構造体は、セル壁が、ハニカム構造体の表面部と中心部とにおいて、ほぼ同様の(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有するものであることが、セル壁表面を特別に表面処理を施すことなしに高強度を保持しつつ低圧力損失のものを得ることができることから好ましい。すなわち、排ガス処理時、排ガスの流量が最も多いハニカム構造体の中心部で、気孔径、開口率及び気孔率が表面部と同等に大きいため、圧力損失を低減することができるとともに、中心部の触媒担持量をより多くすることができ、強度を保持しつつ、全体としての浄化性能をより向上させることができる。

[0060] 以下、本発明のハニカム構造体の製造方法(第5の発明)について具体的に説明する。第5の発明は、コーディエライト形成材料、造孔材及び分散媒を含む成形原料を混練して成形し、ハニカム形状のセル壁によって二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム成形体を得る成形工程と、ハニカム成形体を焼成して、コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のハニカム構造体を得る焼成工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、得られるハニカム構造体を構成するセル壁の主成分であるコーディエライトの化学組成が、アルミナ(Al_2O_3)30～45質量%、マグネシア(MgO)11～17質量%及びシリカ(SiO_2)42～57質量%となるように、コーディエライト形成材料として、下記の(I)アルミナ(Al_2O_3)源、(II)マグネシア(MgO)源及び(III)シリカ(SiO_2)源を下記割合で含むものを用いるものである。

(I)アルミナ(Al_2O_3)源:粒子径が10～20 μm のものを50%以上有する粒状アルミナ(Al_2O_3) (コーディエライト形成材料の全質量に対して18質量%以上)

(II)マグネシア(MgO)源:平均粒子径が10 μm 以下のタルク、水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種(コーディエライト形成材料の全質量に対して20質量%以上)

(III)シリカ(SiO_2)源:熔融シリカ又はシリカゲル(コーディエライト形成材料の全質量に対して10質量%以上)

[0061] ここで、「粒子径」とは、レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置(例えば、堀場製作所(株)製、商品名:LA-920等)により測定される粒子径を意味する。なお、「x%

粒子径(D_x)」というときは、粒状物の累積質量が粒状物の全質量に対して $x\%$ となる点の粒子径を意味する。例えば、ガラスビーカー中にて測定対象となる粒状物 $1g$ をイオン交換水 $50g$ に超音波分散により分散させ、その懸濁液を適当な濃度に希釈して測定装置のセル内に注入し、さらに、測定装置内で2分間超音波分散を行った後に粒子径の測定を行う方法等により測定することができる。この測定方法における「50%粒子径(D_{50})」が「平均粒子径」ということになる。

[0062] 上述のように、本発明のハニカム構造体の製造方法(第5の発明)は、成形工程及び焼成工程の2つの構成に大別される。

[0063] (成形工程)

第5の発明における成形工程は、上述のように、コーディエライト形成材料、造孔材及び分散媒を含む成形原料を混練して成形し、ハニカム成形体を得ることを含み、得られるハニカム構造体を構成するセル壁の主成分であるコーディエライトの化学組成が、所定の割合となるように、コーディエライト形成材料として、所定のアルミナ(Al_2O_3)源、所定のマグネシア(MgO)、所定のシリカ(SiO_2)源をそれぞれ所定割合で含むものを用いるものである。

[0064] 第5の発明は、セル壁の主成分であるコーディエライトの化学組成が所定の割合となるように、コーディエライト形成材料として、所定のアルミナ(Al_2O_3)源、所定のマグネシア(MgO)、所定のシリカ(SiO_2)源をそれぞれ所定割合で含むものを用いる点に一つの特徴がある。具体的には、コーディエライトの化学組成が、アルミナ(Al_2O_3) 30~45質量%、好ましくは、34~36質量%、マグネシア(MgO) 11~17質量%、好ましくは、13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 42~57質量%、好ましくは、50~52質量%となるようにコーディエライト形成材料を配合する。

[0065] コーディエライト形成材料のうち、(I)アルミナ(Al_2O_3)源としては、従来、粒子径が $1\sim 5\mu m$ 程度の比較的小さな粒子径のものを用いることが一般的であったが、第5の発明においては、(I)アルミナ(Al_2O_3)源として、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の粒状アルミナ(Al_2O_3)及び／又はカオリンとして、これらの粒子径が、粗粒であって粒子径分布が狭い $10\sim 20\mu m$ 、好ましくは、 $10\sim 20\mu m$ のものを50%以上、好ましくは、70%以上有するものをコーディエライト形成材料の全質量に対して18

質量%、好ましくは、20質量%以上用いている。ここで、(I)アルミナ(Al_2O_3)源の粒子径が、 $10\sim 20\mu\text{m}$ であるとは、アルミナ(Al_2O_3)源としての、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の粒状アルミナ(Al_2O_3)及び／又はカオリンのうち、1種を単独で用いる場合にはその平均粒子径が上記範囲に入り、2種以上を併用する場合にはそれぞれを混合した後の平均粒子径が上記範囲に入ることを意味する。

[0066] コーディエライト形成材料のうち、(II)マグネシア(MgO)源としては、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以下と比較的小さな粒子径の、タルク、水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種をコーディエライト形成材料の全質量に対して20質量%以上用いている。

[0067] コーディエライト形成材料のうち、(III)シリカ(SiO_2)源としては、熔融シリカ又はシリカゲルをコーディエライト形成材料の全質量に対して10質量%以上、好ましくは、15質量%以上用いている。

[0068] このように構成することにより、従来と同程度の低圧力損失を維持しつつ、A軸方向の圧縮強度が高いハニカム構造体を得ることができるようになったものである。

[0069] 本発明における(III)シリカ(SiO_2)源として用いられるシリカゲルは、50%粒子径(D_{50})との関係で、下記式(1)及び下記式(2)によって規定される粒度分布(D_{10}/D_{50})及び粒度分布(D_{90}/D_{50})を有するものであることが好ましい。粒度分布をこの範囲内とし、粒度分布をよりシャープにすることにより、実用可能な平均細孔径を備えた多孔質体を得ることができる。

$$0.1 \leq (D_{10}/D_{50}) \cdots (1)$$

$$(D_{90}/D_{50}) \leq 5 \cdots (2)$$

(但し、 D_{50} :50%粒子径、 D_{10} :10%粒子径、 D_{90} :90%粒子径)

[0070] 粒度分布(D_{10}/D_{50})が、0.1未満であると、得られる多孔質体の平均細孔径が急激に小さくなるため、平均細孔径が $10\mu\text{m}$ 以上の多孔質体を得ることが困難となる場合がある。上記の効果をより確実に得るためには、粒度分布(D_{10}/D_{50})は0.2～0.5であることがさらに好ましく、0.3～0.5であることが特に好ましい。また、粒度分布(D_{90}/D_{50})が、5を超えると、粗大粒子が混入することにより欠陥を生成する場合がある。これらの欠陥は、DPFとして用いた場合に粒子状物質の漏れに繋がること

ある。上記の効果をより確実に得るためには、粒度分布(D_{90}/D_{50})は、1.5～4であることがさらに好ましく、1.5～3であることが特に好ましい。

[0071] 本発明における(III)シリカ(SiO_2)源として用いられるシリカゲルは、アスペクト比5以下の粒子を90質量%以上含むものであることが好ましい。アスペクト比5以下の粒子の含有率が90質量%未満であると、焼成後にできる気孔の真円度が低くなりガス透過の圧力損失が高くなる場合がある。上記の効果をより確実に得るためには、アスペクト比5以下の粒子を95質量%以上含むものであることがさらに好ましく、98質量%含むものであることが特に好ましい。

[0072] 本発明における(III)シリカ(SiO_2)源として用いられるシリカゲルは、粒子径100 μm を超える粒子を実質的に含まないものであることが好ましい。粒子径100 μm を超える粗大粒子を実質的に含まないものとするにより、多孔質体に粗大な細孔が形成され、その部分が欠陥となることを有効に防止することができる。また、例えば、押出成形法を利用して極めて薄い隔壁を有するハニカム構造の成形体を得るような場合に、押出用口金のスリット(ここから押し出された部分が隔壁となる)が目詰まりし、押出圧力が上昇する不具合を有効に防止することも可能である。なお、「実質的に含有しない」とは、粒子径100 μm を超える粒子が0.01質量%以下であること、換言すれば、粒子径100 μm 以下の粒子が99.99質量%を超えることを意味する。

[0073] 本発明における(III)シリカ(SiO_2)源として用いられるシリカゲルは、細孔容積0.4～2.0ml/gの多孔質体からなるものであることが好ましい。細孔容積をこの範囲内とすることにより、添加量に相応する造孔効果を得ることができる。細孔容積が0.4ml/g未満であると、十分な造孔効果を得ることが困難となる場合がある。一方、細孔容積が2.0ml/gを超えると、粒状物の機械的強度が低下し、原料の混合・混練、或いは成形の際に粒子が潰れてしまい、添加量に相応する造孔効果が得られない場合がある。上記の効果をより確実に得るためには、細孔容積は0.6～2.0ml/gであることがさらに好ましく、1.0～2.0ml/gであることが特に好ましい。

[0074] 本発明における(III)シリカ(SiO_2)源として用いられるシリカゲルは、比表面積(JIS-R1626)が100～1000 m^2/g の粒子からなるものであることが好ましい。比表面積をこの範囲内とすることにより、得られる焼結体の機械的強度を確保しつつ、十分

な造孔効果を得ることができる。比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、造孔効果が不十分となる場合がある。一方、比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、得られる焼結体の機械的強度が低下するおそれがある。上記の効果をより確実に得るためには、比表面積は $300\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $600\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。なお、「比表面積」とは、JIS-R1626(ファインセラミックス粉体の気体吸着BET法による比表面積の測定方法)の記載に準拠して測定された比表面積を意味する。

- [0075] 機能及び構造的な観点からすると、コーディエライト形成材料のうち最も「骨材」的に機能するアルミナ(Al_2O_3)源を、上述の(I)アルミナ(Al_2O_3)源のように、粗粒で粒子径分布の狭いものに特定することによって、太く均質な骨格形成を有するコーディエライトを得ることができるとともに、(II)マグネシア(MgO)源として、微粒化したタルク等を用い、かつ(III)シリカ(SiO_2)源として、所定量の熔融シリカ又はシリカゲルを用いることによって 1300°C 以下の低温で(I)アルミナ(Al_2O_3)源を効率的にネッキングさせて均質なコーディエライトを得ることができるとなり、低圧力損失と高強度とを両立させることが可能となったのである。
- [0076] この場合、(I)アルミナ(Al_2O_3)源及び(III)シリカ(SiO_2)源の一部として、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以下のカオリン又は焼きカオリンをコーディエライト形成材料全質量に対して9質量%以上用いてもよい。このように構成することによって、低圧力損失と高強度に加え低熱膨張率化を実現することができる。
- [0077] 成形材料における造孔材としては、例えば、グラファイト、発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、又はポリエチレンテレフタレート等を挙げることができる。中でも、発泡樹脂を含むことが好ましい。発泡樹脂としては、加熱することにより発泡する樹脂及び加熱されてすでに発泡した樹脂のいずれをも用いることができる。フィルタとしての性能向上の観点からは、加熱することにより発泡する樹脂が、開気孔を多く作れることから好ましい。この場合、加熱することにより 100°C 以上で発泡する樹脂が、開気孔を多く作りつつ構造体の変形を抑えることができる点でさらに好ましい。焼成時のセル壁の破損(いわゆるセル切れ)を抑制する観点からは、加熱されてすでに発泡した樹脂が好ましい。

- [0078] 成形材料における分散媒としては、例えば、水、ワックス等を挙げることができる。中でも、乾燥時の体積変化が小さい、ガス発生が少ない等、取り扱いの容易さから、水が好ましい。
- [0079] 成形材料としては、コーディエライト形成材料、造孔材及び分散媒に加えて、バインダ及び／又は分散剤をさらに配合したものをを用いることが好ましい。バインダとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、ポリアルコール等を挙げることができる。
- [0080] 成形原料を混練して坏土としてから成形するが、成形原料を混練して坏土を形成するための装置としては、例えば、ニーダーと押出機とを組み合わせたもの、連続混練押出し機等を挙げることができる。
- [0081] 成形材料を混練して形成した坏土における各成分の配合割合としては、例えば、コーディエライト形成材料100質量部に対して、造孔材5～40質量部、分散媒(例えば、水)10～40質量、必要に応じて、バインダ3～5質量部、分散剤0.5～2質量部を挙げることができる。
- [0082] 上述のようにして得られた坏土を、ハニカム形状のセル壁によって二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム成形体に成形するには、例えば、坏土が流れるスリット部を有する口金を用いて、適当なセル壁厚、セルピッチに押し出し成形することを挙げることができる。
- [0083] (焼成工程)
- 第5の発明における焼成工程は、成形工程で得られたハニカム成形体を焼成して、コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のハニカム構造体を得ることを含むものである。
- [0084] 成形工程で分散媒として水、バインダとしてメチルセルロースを用いて得られたハニカム成形体を焼成する前に、ハニカム成形体を乾燥することが、メチルセルロースが硬化し、取扱いが容易化することから好ましい。ハニカム成形体の乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等

を上げることができる。

- [0085] ハニカム成形体を焼成する方法としては、例えば、電気炉のような装置を用いて、焼成最高温度が、1400～1450℃、焼成最高温度保持時間が0.5～10時間、焼成雰囲気が大気雰囲気等の条件で焼成することを上げることができる。
- [0086] 第5の発明においては、所定のセルを目封止する目封止工程を含むことが好ましい。目封止工程は、所定の材料、例えば、コーディエライト形成材料に分散媒、バインダ等を加えてスラリー状とし、これを所定のセルの開口端部を封じるように配設し、乾燥及び／又は焼成することにより行うことができる。所定のセルの端部、すなわち、端面において市松模様状を呈するように、隣接するセルが互い違いに、その片側端部で目封止されるようにすることが好ましい。目封止工程は、成形工程の後であればどの段階で行ってもよいが、目封止が焼成を必要とする場合には、焼成工程の前に行うことが、一回の焼成で済むため好ましい。
- [0087] 第5の発明においては、得られるハニカム構造体が、上述の(1)～(5)の物性、すなわち、
- (1) 気孔率: 55～75%
 - (2) 開口率: 0.55以上、0.65未満
 - (3) 平均細孔径: 20～30 μm
 - (4) A軸圧縮強度: 2.0MPa以上
 - (5) A軸圧縮強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上
- を有するものであることが好ましい。
- [0088] 第5の発明においては、得られるハニカム構造体が、上述の(1)、(3)、(6)及び(7)の物性、すなわち、
- (1) 気孔率: 55～75%
 - (3) 平均細孔径: 20～30 μm
 - (6) 曲げ強度: 2.0MPa以上
 - (7) 前記曲げ強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上
- を有するものであることが好ましい。
- [0089] 第5の発明においては、得られるハニカム構造体が、上述の(1)、(3)、(8)及び(9)

)の物性、すなわち、

(1)気孔率:55~75%

(3)平均細孔径:20~30 μm

(8)熱膨張率: $1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、

(9)熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下

を有するものであることが好ましい。

[0090] 第5の発明においては、得られるハニカム構造体が、上述の(1)、(3)及び(10)の物性、すなわち、

(1)気孔率:55~75%

(3)平均細孔径:20~30 μm

(10)比表面積: $0.3 \sim 1.0 \text{m}^2/\text{g}$

を有するものであることが好ましい。

[0091] また、第5の発明においては、得られるハニカム構造体のセル壁が、ハニカム構造体の表面部と中心部とにおいて、ほぼ同様の(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有するものであることが、セル壁表面を特別に表面処理を施すことなしに高強度を保持しつつ低圧力損失のハニカム構造体を得ることができることから好ましい。

実施例

[0092] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0093] (実施例1)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10~20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを13質量%及び平均粒子径が2 μm のカオリンを20質量%、造孔材として、発泡樹脂を、コーディエライト形成材料100質量部に対して13質量部、バインダとして、メチルセルロースを、コーディエライト形成材料100質量部に対して8質量部、界面活性剤として、ラウリン酸カリウムを、コーディエライト形成材料100質量部に対して0.5質量部、並びに分散媒として、水を、コーディエライト形成材料100質量部に対して25質量部を

、それぞれ混合して成形原料とし、成形原料を混練機で混練して坯土を調製し、坯土を押し出し成形してハニカム形状の成形体(ハニカム成形体)を作製した。得られたハニカム成形体を大気中で、バインダを除去する仮焼(脱脂)工程を含む焼成により焼成体(ハニカム構造体)を得た。焼成最高温度は1420℃、保持時間は7時間とした。得られたハニカム構造体のコーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34～36質量%、マグネシア(MgO)13～15質量%及びシリカ(SiO_2)50～52質量%であった。

[0094] (実施例2)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10～20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を30質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを18質量%及び平均粒子径が4 μm のカオリンを9質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34～36質量%、マグネシア(MgO)13～15質量%及びシリカ(SiO_2)50～52質量%であった。

[0095] (実施例3)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10～20 μm のものを50%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを13質量%及び平均粒子径が4 μm のカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34～36質量%、マグネシア(MgO)13～15質量%及びシリカ(SiO_2)50～52質量%であった。

[0096] (実施例4)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10～20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を18質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを34質量%及び平均粒子径が5 μm の酸化マグネシウムを2質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを11質量%、並びに平均粒子径が4

μm のカオリンを35質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0097] (実施例5)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10~20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を18質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを35質量%及び平均粒子径が5 μm の酸化マグネシウムを2質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを10質量%、並びに平均粒子径が4 μm のカオリンを35質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0098] (実施例6)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10~20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が10 μm のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを13質量%、及び平均粒子径が4 μm のカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0099] (実施例7)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10~20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を21質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを26質量%及び平均粒子径が8 μm の水酸化マグネシウムを7質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを17質量%、並びに平均粒子径が4 μm のカオリンを29質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0100] (実施例8)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\ \mu\text{m}$ のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を21質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のタルクを26質量%及び平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ の酸化マグネシウムを5質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを18質量%、並びに平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のカオリンを30質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)13~15質量%及びシリカ(SiO_2)50~52質量%であった。

[0101] (実施例9)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\ \mu\text{m}$ のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを13質量%及び平均粒子径が $10\ \mu\text{m}$ のカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)13~15質量%及びシリカ(SiO_2)50~52質量%であった。

[0102] (実施例10)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\ \mu\text{m}$ のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを13質量%及び平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ の焼きカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)13~15質量%及びシリカ(SiO_2)50~52質量%であった。

[0103] (実施例11)

コーディエライト形成材料として、シリカ源としての平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ かつ細孔容積が 0.75cc/g のシリカゲルを18質量%用い、かつ、造孔材としての発泡樹脂を添加しなかったこと以外は実施例2と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)

13～15質量%及びシリカ(SiO_2) 50～52質量%であった。

[0104] (実施例12)

コーディエライト形成材料として、シリカ源としての平均粒子径が $16\text{ }\mu\text{m}$ かつ細孔容積が 1.65cc/g のシリカゲルを18質量%用い、かつ、造孔材としての発泡樹脂を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34～36質量%、マグネシア(MgO) 13～15質量%及びシリカ(SiO_2) 50～52質量%であった。

[0105] 実施例1～12で用いられたコーディエライト形成材料の割合(質量%)及び実施例1～12で得られた焼成体(ハニカム構造体)の物性を表1に示し、実施例11、12で用いられたシリカゲル原料の物性を表2に示す。

[0106] (比較例1)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ のものを20%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\text{ }\mu\text{m}$ のシリカを13質量%及び平均粒子径が $19\text{ }\mu\text{m}$ のカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34～36質量%、マグネシア(MgO) 13～15質量%及びシリカ(SiO_2) 50～52質量%であった。

[0107] (比較例2)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ のものを45%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\text{ }\mu\text{m}$ のシリカを13質量%及び平均粒子径が $19\text{ }\mu\text{m}$ のカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34～36質量%、マグネシア(MgO) 13～15質量%及びシリカ(SiO_2) 50～52質量%であった。

[0108] (比較例3)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ のものを

70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を30質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $30\ \mu\text{m}$ のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを18質量%及び平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ のカオリンを10質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)13~15質量%及びシリカ(SiO_2)50~52質量%であった。

[0109] (比較例4)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\ \mu\text{m}$ のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を30質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを18質量%及び平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のカオリンを10質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)13~15質量%及びシリカ(SiO_2)50~52質量%であった。

[0110] (比較例5)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\ \mu\text{m}$ のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を17質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のタルクを30質量%及び平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ の酸化マグネシウム3質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを10質量%、並びに平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のカオリンを40質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3)34~36質量%、マグネシア(MgO)13~15質量%及びシリカ(SiO_2)50~52質量%であった。

[0111] (比較例6)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が $10\sim 20\ \mu\text{m}$ のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を18質量%、マグネシア源としての平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のタルクを36質量%及び平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ の酸化マグネシウム2質量%、シリカ源としての平均粒子径が $43\ \mu\text{m}$ のシリカを9質量%、並びに平均粒子径が $4\ \mu\text{m}$ のカオリンを35質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。

造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0112] (比較例7)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10~20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を25質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを42質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを13質量%及び平均粒子径が12 μm のカオリンを20質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0113] (比較例8)

コーディエライト形成材料として、アルミナ源としての粒子径が10~20 μm のものを70%含有するアルミナ(Al_2O_3)を30質量%、マグネシア源としての平均粒子径が4 μm のタルクを43質量%、シリカ源としての平均粒子径が43 μm のシリカを19質量%及び平均粒子径が4 μm のカオリンを8質量%、用いたこと以外は実施例1と同様にして焼成体(ハニカム構造体)を得た。コーディエライトの化学組成は、アルミナ(Al_2O_3) 34~36質量%、マグネシア(MgO) 13~15質量%及びシリカ(SiO_2) 50~52質量%であった。

[0114] 比較例1~8で用いられたコーディエライト形成材料の割合(質量%)及び比較例1~8で得られた焼成体(ハニカム構造体)の物性を表3に示す。

[0115] 実施例及び比較例で得られたハニカム構造体の物性(気孔率、開口率、平均細孔径、A軸圧縮強度、A軸圧縮強度/ヤング率比、曲げ強度、曲げ強度/ヤング率比、熱膨張率、比表面積、耐熱衝撃温度及びスート堆積圧損)は、以下のようにして測定した。また、ハニカム構造体の表面部と中心部との微構造(電顕写真)は、以下のようにして撮影した。

気孔率:水銀ポロシメータ(QUANTACHROME社製PoreMaster-60-GT)を用いて水銀圧入法により質量1g当たりの全細孔容積(Vcm^3)を測定し、コーディエライトの真密度2.52g/ cm^3 を用いて気孔率は次式により算出した。

気孔率(%) = $100 \times V / (V + 1 / 2.52)$

開口率: ハニカム構造体の流路方向(A軸方向)に対する垂直断面を光学顕微鏡を用いて、セル壁厚(T)、セルピッチ(P)をそれぞれ測定し開口率(OFA)は次式により算出した。

$$\text{OFA} = (P - T)^2 / P^2$$

平均細孔径: 水銀ポロシメータ(QUANTACHROME社製PoreMaster-60-GT)を用いて水銀圧入法により測定した。

A軸圧縮強度: JASO M 505-87に準拠し、開口率0.63のセル壁厚12mil、セルピッチ300CPSIのハニカム構造体についてA軸方向の長さが25.4mm、これと直角方向の直径が25.4mmの円柱形の試験片をハニカム構造体から削り貫き、オートグラフを用いてA軸方向への圧縮試験により測定した。

ヤング率: 20~25mm×4~8mmのハニカムA軸方向に直角方向の断面及び100mm以上のハニカムA軸方向に平行方向の長さを有する試料を用い、吊り下げスパンを90mmとした共振法により測定した。

A軸圧縮強度/ヤング率比: A軸圧縮強度、ヤング率それぞれの値から算出した。

曲げ強度: ハニカム構造体から切り出して幅約4mm×厚さ約300~約500μm×長さ約20mmとした板状試料について、スパン10mmとした三点曲げ試験により測定した。

曲げ強度/ヤング率比: 曲げ強度、ヤング率それぞれの値から算出した。

熱膨張率: ハニカム構造体からA軸に平行方向に長さ20mmの試料を切り出してA軸方向の熱膨張率を、B軸に平行方向に長さ20mmの試料を切り出してB軸方向の熱膨張率を、JIS R1618に準拠し熱機械分析装置(リガク社製THERMO PLUS 2/TMA)を用いて測定した。

比表面積: ハニカム構造体から切り出して厚さ約300~約500μmとした板状試料を用いガス吸着量測定装置(QUANTACHROME社製AUTOSORB-1)を用いて測定した。

耐熱衝撃温度: 電気炉スパーリング試験にて評価した。JASO M 505-87に準拠し、直径5.66インチ、高さ6インチのハニカム構造体を所定温度に制御した大気雰

囲気電気炉に30分保持した後、25℃の空気中に取り出し耐火煉瓦上に置き、外観観察と打音により、クラックの有無を判定した。電気炉の設定温度は、350℃から開始しクラックがない場合は、50℃刻みで温度を上げクラックが発生しない最高温度を試験結果とした。

スート堆積圧損：直径5.66インチ、高さ6インチのハニカム構造体に、軽油燃焼スート発生器にてハニカム容積当たりとしてスート5g/Lを堆積し、200℃、5Nm³/Lの空気を流しフィルター前後の圧力差を測定した。

ハニカム構造体の表面部と中心部との微構造(電顕写真)：直径5.66インチ、高さ6インチのハニカム構造体の高さ方向3インチの部分について、径方向最外面部、及び中心部から切り出した試料を樹脂埋め研磨して、電子顕微鏡観察した。

[0116] [表1]

コーディエライト形成材料の割合(質量%)										焼成体(ハニカム構造体)の物性													
アルミナ型	マグネシア型			シリカ型			アルミナ型及びシリカ型の一部		気孔率	開口率	平均孔径 (μm)	A軸圧縮強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	A軸圧縮強度/ヤング率 ($\times 10^{-3}$)	曲げ強度/ヤング率 ($\times 10^{-3}$)	A軸膨張率 ($\times 10^{-3}$ %/K)	日乾膨張率 ($\times 10^{-3}$ %/K)	熱膨張率(A軸-B軸)の絶対値 ($\times 10^{-3}$ %/K)	比表面積 (m^2/g)	耐熱膨張温度 ($^{\circ}\text{C}$)	スート堆積損 (実施例1を1.0とした場合の相対比)	
アルミナ	タルク (平均 粒子径 μm)	水酸化マグネシウム (平均 粒子径 μm)	酸化マグネシウム (平均 粒子径 μm)	シリカ (平均 粒子径 μm)	シリカゲル (平均 粒子径 μm)	カオリン (平均 粒子径 μm)	煆カオリン (平均 粒子径 μm)																
実施例 1	25 (70)	42 (4)			13 (43)		20 (2)		68	0.63	23	2.1	2.9	1.7	1.2	1.7	1.1	1.2	0.1	0.9	500	1.0	
実施例 2	30 (70)	42 (4)			18 (43)		8 (4)		68	0.63	28	3.5	5.9	1.9	1.8	3.1	1.3	1.5	0.2	0.4	550	0.9	
実施例 3	25 (50)	42 (4)			13 (43)		20 (4)		67	0.63	25	2.1	2.5	1.6	1.3	1.6	1.2	1.5	0.3	0.8	500	1.0	
実施例 4	18 (70)	34 (4)	2 (5)		11 (43)		35 (4)		64	0.63	21	1.6	1.9	1.3	1.2	1.5	0.5	0.7	0.2	1.0	480	1.1	
実施例 5	18 (70)	35 (4)	2 (5)		10 (43)		35 (4)		66	0.63	20	1.6	1.8	1.3	1.2	1.4	0.4	0.6	0.2	1.0	480	1.1	
実施例 6	25 (70)	42 (10)			13 (43)		20 (4)		66	0.63	29	2.5	3.9	1.9	1.3	2.1	1.4	1.6	0.2	0.4	480	0.8	
実施例 7	21 (70)	28 (4)	7 (8)		17 (43)		29 (4)		67	0.63	28	3.2	4.5	1.6	2.0	2.8	0.8	0.9	0.1	0.8	550	1.0	
実施例 8	21 (70)	28 (4)	5 (5)		18 (43)		30 (4)		67	0.63	25	3.3	5.1	1.6	2.1	3.2	1.0	1.1	0.1	0.6	550	1.0	
実施例 9	25 (70)	42 (4)			13 (43)		20 (10)		67	0.63	28	2.0	2.5	1.6	1.3	1.6	1.3	1.5	0.2	0.6	480	0.9	
実施例 10	25 (70)	42 (4)			13 (43)			20 (4)	66	0.63	22	2.0	2.8	1.8	1.3	1.6	1.2	1.4	0.2	1.0	500	1.0	
実施例 11	30 (70)	42 (4)				18 (50)	8 (4)		57	0.63	23	10.7	7.2	4.8	2.2	1.5	1.0	1.1	0.1	0.6	500	1.1	
実施例 12	30 (70)	42 (4)				18 (14)	9 (4)		56	0.63	20	11.3	7.5	5.0	2.3	1.5	0.9	1.1	0.2	0.6	500	1.1	

[0117] [表2]

	シリカゲルの物性				
	平均粒子径[D ₅₀] (μm)	D ₁₀ /D ₅₀ (—)	D ₉₀ /D ₅₀ (—)	細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m ² /g)
実施例11	50	0.4	1.5	0.75	450
実施例12	16	0.3	2.2	1.65	380

[0118] [表3]

コーディエライト形成材料 (質量%)										焼成体(ハニカム構造体)の物性											
アルミナ系	マグネシア系			シリカ系	アルミナ系及びマグネシア系の一部			気孔率 (%)	開口率	平均孔径 (μm)	A軸圧縮強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	ヤング率 (GPa)	A軸圧縮強度/ヤング率 (×10 ⁻³)	曲げ強度/ヤング率 (×10 ⁻³)	A軸圧縮率 (×10 ⁻³ %/K)	B軸圧縮率 (×10 ⁻³ %/K)	熱膨張率 (A軸-8軸)の絶対値 (×10 ⁻⁵ %/K)	比表面積 (m ² /g)	耐熱衝撃温度 (°C)	ストリート強度係数
	タルク (平均粒子径 μm)	水酸化マグネシア (平均粒子径 μm)	酸化マグネシア (平均粒子径 μm)		カオリン (平均粒子径 μm)	焼カオリン (平均粒子径 μm)															
アルミナ (アルミナ原料中10~20μm割合)	25 (20)	42 (30)	—	—	13 (43)	20 (19)	—	88 0.83	22	1.5	1.9	1.7	0.9	1.1	0.7	1.2	0.5	1.1	450	1.4	
	25 (45)	42 (30)	—	—	13 (43)	20 (19)	—	87 0.83	25	1.8	1.9	1.7	1.1	1.1	0.8	1.1	0.3	1.1	450	1.5	
比較例 3	30 (70)	42 (30)	—	—	18 (43)	10 (12)	—	86 0.83	26	2.0	2.3	1.9	1.1	1.2	1.5	1.6	0.1	0.2	400	1.0	
	30 (70)	42 (12)	—	—	18 (43)	10 (4)	—	86 0.83	26	3.5	5.9	1.9	1.8	3.1	1.3	1.5	0.2	0.7	450	1.0	
比較例 5	17 (70)	30 (4)	—	3 (5)	10 (43)	40 (4)	—	88 0.83	22	1.5	1.9	1.7	0.9	1.1	0.5	0.8	0.3	1.1	450	1.4	
	18 (70)	36 (4)	—	2 (5)	9 (43)	35 (4)	—	87 0.83	20	1.2	1.8	1.2	1.0	1.5	0.4	1.1	0.7	1.2	400	1.4	
比較例 7	25 (70)	42 (4)	—	—	13 (43)	20 (12)	—	87 0.83	27	1.8	1.8	1.8	1.0	1.1	1.5	1.7	0.2	0.8	400	1.3	
	30 (70)	43 (4)	—	—	19 (43)	8 (4)	—	88 0.83	21	2.0	2.9	1.7	1.2	1.7	1.4	1.6	0.2	1.2	400	1.5	

産業上の利用可能性

[0119] 本発明は、自動車、化学、電力、鉄鋼、産業廃棄物処理等の種々の分野において、環境汚染、地球温暖化を防止する対策として有効な、排ガス浄化用フィルタ等の各種分離装置に好適に用いられる。

請求の範囲

- [1] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、

前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%の化学組成からなるとともに、

下記(1)～(5)の物性を有するハニカム構造体。

- (1) 気孔率: 55～75%
- (2) 開口率: 0.55以上、0.65未満
- (3) 平均細孔径: 20～30 μm
- (4) A軸圧縮強度: 2.0MPa以上
- (5) A軸圧縮強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

- [2] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、

前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量%、マグネシア(MgO) 11～17質量%及びシリカ(SiO_2) 42～57質量%の化学組成からなるとともに、

下記(1)、(3)、(6)及び(7)の物性を有するハニカム構造体。

- (1) 気孔率: 55～75%
- (3) 平均細孔径: 20～30 μm
- (6) 曲げ強度: 2.0MPa以上
- (7) 前記曲げ強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

- [3] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、

前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量

％、マグネシア(MgO) 11～17質量％及びシリカ(SiO_2) 42～57質量％の化学組成からなるとともに、

下記(1)、(3)、(8)及び(9)の物性を有するハニカム構造体。

(1) 気孔率: 55～75％

(3) 平均細孔径: 20～30 μm

(8) 熱膨張率: $1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、

(9) 熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下

- [4] コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のセル壁によって、二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム構造体であって、

前記セル壁の主成分である前記コーディエライトが、アルミナ(Al_2O_3) 30～45質量％、マグネシア(MgO) 11～17質量％及びシリカ(SiO_2) 42～57質量％の化学組成からなるとともに、

下記(1)、(3)及び(10)の物性を有するハニカム構造体。

(1) 気孔率: 55～75％

(3) 平均細孔径: 20～30 μm

(10) 比表面積: 0.3～1.0 m^2/g

- [5] 前記(1)～(5)の物性に加えて、下記(6)及び(7)の物性を有する請求項1に記載のハニカム構造体。

(6) 曲げ強度: 2.0MPa以上

(7) 前記曲げ強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上

- [6] 前記(1)～(5)の物性に加えて、下記(8)及び(9)の物性を有する請求項1に記載のハニカム構造体。

(8) 熱膨張率: $1.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、

(9) 熱膨張率の差の絶対値: $0.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下

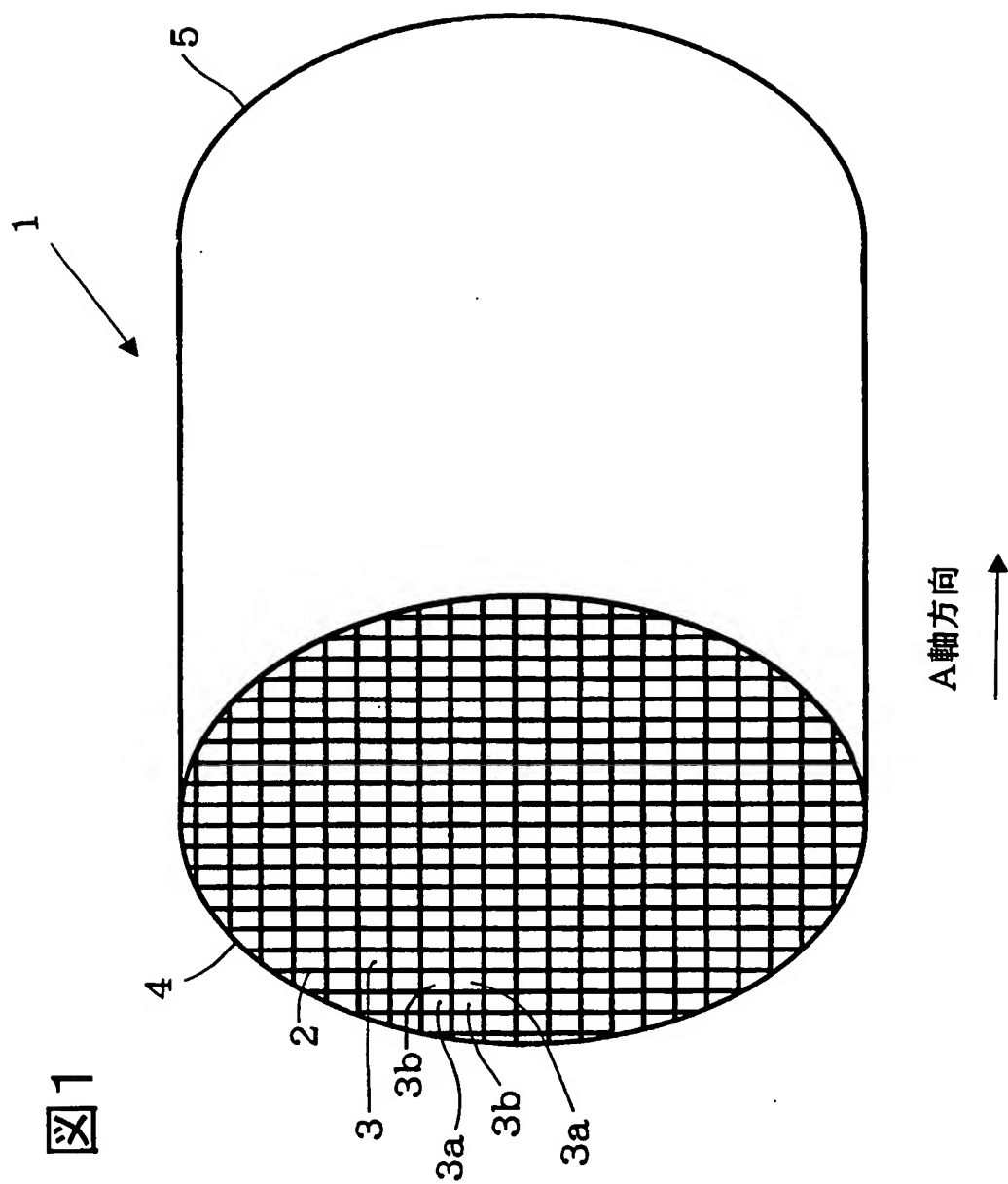
- [7] 前記(1)～(5)の物性に加えて、下記(10)の物性を有する請求項1に記載のハニカム構造体。

(10) 比表面積: 0.3～1.0 m^2/g

- [8] 前記(1)～(5)の物性に加えて、下記(6)～(10)の物性を有する請求項1に記載のハニカム構造体。
- (6)曲げ強度:2.0MPa以上
- (7)前記曲げ強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上
- (8)熱膨張率: 1.5×10^{-6} /K以下、
- (9)熱膨張率の差の絶対値: 0.2×10^{-6} /K以下
- (10)比表面積: $0.3 \sim 1.0 \text{ m}^2/\text{g}$
- [9] 前記セル壁が、ハニカム構造体の表面部と中心部とにおいて、ほぼ同様の(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有するものである請求項1～8のいずれかに記載のハニカム構造体。
- [10] コーディエライト形成材料、造孔材及び分散媒を含む成形原料を混練して成形し、ハニカム形状のセル壁によって二つの端面間をA軸方向に貫通して流体の流路となる複数のセルが形成されたハニカム成形体を得る成形工程と、前記ハニカム成形体を焼成して、コーディエライトを主成分とする多孔質でハニカム形状のハニカム構造体を得る焼成工程とを含むハニカム構造体の製造方法であって、
- 得られる前記ハニカム構造体を構成する前記セル壁の主成分である前記コーディエライトの化学組成が、アルミナ(Al_2O_3)30～45質量%、マグネシア(MgO)11～17質量%及びシリカ(SiO_2)42～57質量%となるように、
- 前記コーディエライト形成材料として、下記の(I)アルミナ(Al_2O_3)源、(II)マグネシア(MgO)源及び(III)シリカ(SiO_2)源を下記割合で含むものを用いるハニカム構造体の製造方法。
- (I)アルミナ(Al_2O_3)源:粒子径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のものを50%以上有する粒状アルミナ(Al_2O_3) (前記コーディエライト形成材料の全質量に対して18質量%以上)
- (II)マグネシア(MgO)源:平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下のタルク、水酸化マグネシウム及び酸化マグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも一種(前記コーディエライト形成材料の全質量に対して20質量%以上)
- (III)シリカ(SiO_2)源:熔融シリカ又はシリカゲル(前記コーディエライト形成材料の全質量に対して10質量%以上)

- [11] 前記(I)アルミナ(Al_2O_3)源及び前記(III)シリカ(SiO_2)源の一部として、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のカオリン又は焼きカオリンを前記コーディエライト形成材料全質量に対して9質量%以上用いる請求項10に記載のハニカム構造体の製造方法。
- [12] 得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)～(5)の物性を有する請求項10又は11に記載のハニカム構造体の製造方法。
- (1)気孔率:55～75%
 - (2)開口率:0.55以上、0.65未満
 - (3)平均細孔径: $20\sim 30\mu\text{m}$
 - (4)A軸圧縮強度:2.0MPa以上
 - (5)A軸圧縮強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上
- [13] 得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)、(3)、(6)及び(7)の物性を有する請求項10又は11に記載のハニカム構造体の製造方法。
- (1)気孔率:55～75%
 - (3)平均細孔径: $20\sim 30\mu\text{m}$
 - (6)曲げ強度:2.0MPa以上
 - (7)前記曲げ強度／ヤング率比: 1.2×10^{-3} 以上
- [14] 得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)、(3)、(8)及び(9)の物性を有する請求項10又は11に記載のハニカム構造体の製造方法。
- (1)気孔率:55～75%
 - (3)平均細孔径: $20\sim 30\mu\text{m}$
 - (8)熱膨張率: $1.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下、
 - (9)熱膨張率の差の絶対値: $0.2\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下
- [15] 得られる前記ハニカム構造体が、下記(1)、(3)及び(10)の物性を有する請求項10又は11に記載のハニカム構造体の製造方法。
- (1)気孔率:55～75%
 - (3)平均細孔径: $20\sim 30\mu\text{m}$
 - (10)比表面積: $0.3\sim 1.0\text{m}^2/\text{g}$
- [16] 得られる前記ハニカム構造体の前記セル壁が、前記ハニカム構造体の表面部と中

心部とにおいて、ほぼ同様の(1)気孔率及び(3)平均細孔径を有する請求項10～15のいずれかに記載のハニカム構造体の製造方法。



2 / 2

図 2

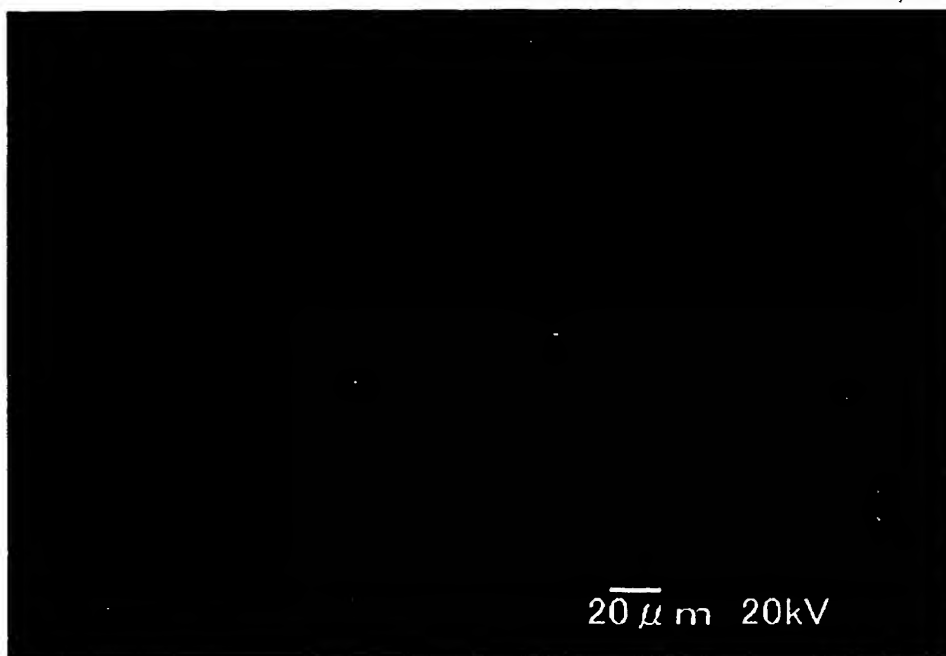


図 3

